

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14103

研究課題名(和文)可視化と粗視化の対称性マルチスケール計算

研究課題名(英文)Atomistic to microstructural multiscale calculations in alloys

研究代表者

毛利 哲夫 (Mohri, Tetsuo)

東北大学・金属材料研究所・特任教授

研究者番号：20182157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：合金の原子スケールから内部組織スケールに至るマルチスケール解析・マルチスケール計算を実行した。対象はFe系2元合金の規則-不規則相変態現象と機械的性質である。前者では原子レベルの配列が内部組織レベルの逆位相境界の形成過程に及ぼす影響を、後者では電子挙動によって発現する磁性がマクロに観測される延性-脆性挙動に及ぼす影響を扱った。又、サブ格子スケール(格子定数よりも小さなスケール)の自由エネルギーの定式化を行い、連続変位クラスター変分法や可変基底のクラスター展開法等の数値計算手法の開発を行った。マルチスケール計算において伝達されるべき情報がスケール間で可変であるための条件についても考察を加えた。

研究成果の概要(英文)：Multiscale calculations are attempted for Fe-based alloys. We start with first-principles electronic structure calculations and Cluster Variation Method to evaluate energy and entropy in the atomistic scale, respectively. Then, by employing coarse graining operation, we derived Ginzburg-Landau type free energy to be combined with Phase Field Method. The anisotropic feature of simulated microstructure is ascribed to the atomic interaction energies. In addition to such phase transformation studies, atomistic origin of macroscopically observed ductile-brittle behavior is investigated. The emergence of magneto-volume effect combined with atomistic ordering explain the transition between ductile and brittle behavior. Finally, in order to facilitate atomistic calculations, we developed a new numerical scheme for Cluster Expansion Method.

研究分野：計算材料科学、材料数理学

キーワード：マルチスケール計算

## 1. 研究開始当初の背景

一般に可視化とは、実験で観察することが困難なミクロスケールの構造を、電子論等に基づいて直接計算し、視覚に訴えるかたちで提示することであるが、本研究では、メソスケールの情報からミクロスケールの構造を類推することと定義した。一方、粗視化とはミクロ過程の平均化による有意な情報の抽出と、この情報のメソ・マクロスケールへの伝達である。一つのスケール域の情報(現象)から別のスケールの現象(情報)を如何に構成(抽出)できるかは、合金の現象の解析や開発において非常に重要な問題である。いうまでもなく、スケール間における「方向」の可逆性、不可逆性はエントロピー増大の法則と密に関係しており、基本的な問題提起は熱力学の範疇でなされるべきものである。本研究はこのような熱力学の原理原則に関する議論を行うものではない。マルチスケール計算の多くは、ミクロ $\Rightarrow$ メソ $\Rightarrow$ マクロの単一方向の計算であるが、本研究では、合金を対象に、相変態現象や機械的性質など広範な計算を行い、スケール間の情報伝達について多くの知見を得ることを趣旨とする。

## 2. 研究の目的

あるスケールにおける現象(機構)から、他のスケールにおける機構(現象)を類推することは、一方を原因、他方を結果と考えると、Bayesian統計の問題としてとらえることもできる。実際、単一のスケールを例にとれば、乱れた画像から原画像をBayesian統計の条件付き確率を用いて復元することが行われている。本研究の前段階において、我々もフェーズフィールド法で計算した内部組織の画像解析を、Bayesian統計を考慮しながら、変分原理やスペクトル解析を用いて試みてきた。

本研究課題の遂行中にマテリアルインフォマティクスが材料探索、物質探索でかつてないほど大きな隆盛を誇るようになったが、マテリアルインフォマティクスにおける探索手

法の中には、異なるスケール間で情報伝達を行うものがあり、本課題と軌を一にするものであるとの認識に達した。従って、当初予定していた、粗視化と可視化の対称操作に必要な数理的要件を明らかにすることは、マテリアルインフォマティクスを含む命題の中で再提起すべきであり、本課題では、より多様な具体例を蓄積することを目的とした。

中でも本報告では、(i)相変態現象と、(ii)機械的性質の2つに関するマルチスケール性を取り上げた。前者では、Fe-Ni、Fe-Pd、Fe-Ptの規則-不規則相変態現象を代表的な解析対象とし、後者に関してはFe-Si系のFe-rich固溶体における弾性的性質の発現機構のマルチスケール性を解析することとした。

これらに加えて、(iii)マルチスケール計算手法の開発にも取り組み、ミクロ領域における原子スケールの計算の収束を速めるべく、クラスター変分法やクラスター展開法の基礎数理に関する検討も目的に加えた。

## 3. 研究の方法

相変態の問題として取り上げたのがFe-Ni、Fe-Pd、Fe-Ptの規則-不規則相変態現象であるが、クラスター変分法とフェーズフィールド法を介して、原子レベルの情報をメソスケールに粗視化する手法について検討を加えた。電子状態の全エネルギー計算、クラスター変分法による離散格子上的原子配列の統計力学計算、そして、メソスケールにおける逆位相境界のフェーズフィールド計算が主たる手法である。

一方、機械的性質の計算としては、電子状態の計算が主たるものであるが、相平衡の解析にはクラスター変分法を用い、さらに有限温度や化学両論組成からずれた組成域での機械的性質の計算には、クラスター変分法とクラスター展開法を援用した。

ミクロ領域における原子スケールの計算の収束を速めるために、サブ格子スケールの(結晶格子よりも小さなスケール) エントロピー

計算には連続変位クラスター変分法を用いるが、エントロピー計算を有意なものにするためには、原子間相互作用エネルギーの厳密な手法の開発が必須であり、クラスター展開法の基底変換に関する検討を行った。

#### 4. 研究成果

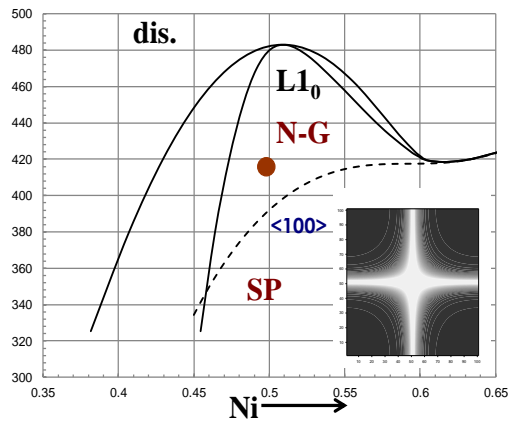


図 1

まず、本研究で用いるクラスター変分法に基づく合金相平衡の第一原理計算が妥当な結果を得られるかどうかの検証を行った。このために、Fe-Niの相平衡の第一原理計算を試みたが、通常とは異なり、相境界線のみならずスピノーダルオーダーリング線の計算と、散漫散乱強度の計算も遂行した。スピノーダルオーダーリングや散漫散乱強度の計算には自由エネルギーの2次微分が必要であるが、図1に示したように得られた結果は妥当なものであり、高精度の自由エネルギーを定式化していることを確認した。(主な発表論文⑤)

##### (i) 相変態現象のマルチスケール解析

DFT+CVMで記述される第一原理自由エネルギーに、一般化されたKikuchi-Cahnの手法を用いることで、粗視化されたGinzburg-Landau型の全自由エネルギーを求めることができる。この自由エネルギーに基づいてフェーズフィールド法の計算を行って、規則相の形成に伴

う規則ドメインの時間発展過程についての第一原理計算を遂行した。図2はFe-Ptに関する計算結果であるが、左側が計算の対象としたL1<sub>0</sub>規則相の原子配列、中央がPhase Field法による内部組織のシミュレーション結果(上がcontour mapであり、規則度の強さをカラーマッピングしている。赤と青は逆位相ドメインで、緑は不規則相を示唆する)、右側が実験結果である(但し、Cu-Au-PdのL1<sub>0</sub>相)。図の下に示すように、左右方向にスケールの情報

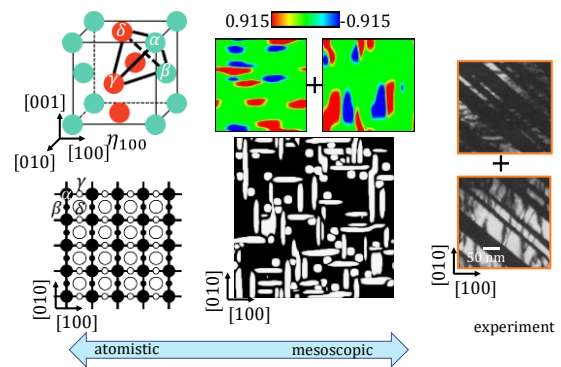


図 2

が伝播される。

##### (ii) 機械的性質のマルチスケール計算

Fe-Si系のFe-rich固溶体では、巨視的にはSiが10at.%を超えるあたりから脆化が始まることが指摘されている。延性・脆性の指標となるB/G比(Bはbulk modulus、Gはshear modulus)を計算すると、確かに当該組成近傍で急激な変化をすることを確認した。この原因を探るために詳細な弾性定数の濃度依存性の解析を行った結果が図3である。(主な発表論文③)

B/G比の変化がbulk modulus(B)の変化に因っていることがわかる。さらに詳細な解析から、Bの非単調な変化が磁気体積効果とDO<sub>3</sub>規則化の競合によるものであることを明らかにした。電子・原子レベルにおける磁性の発現や原子配列が、巨視的な機械的性質に及ぼす影響を初めて明らかにしたものである。

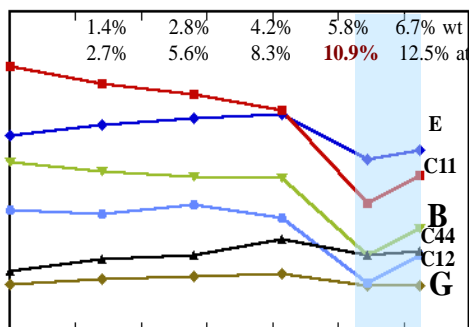


図 3

(iii) マルチスケール計算手法の開発

サブ格子スケールのエントロピー計算とエネルギー計算を高精度で、なおかつ高速に行う為に、米国テキサス大学オースティン校の研究者と Variable Basis Cluster 展開法なる手法の開発を行った。図4に示すように、各格子点にクラスター展開の基底を取るが、この基底に化学ポテンシャルの依存性を導入することで濃度に対して可変な基底系を構築する。可

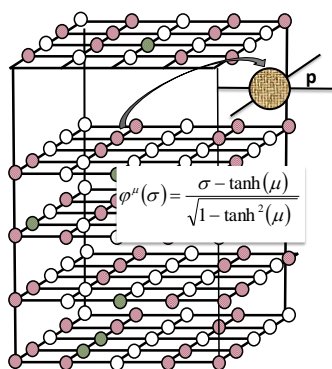


図 4

変な基底という意味で Variable Basis と称する。このような基底系に対して、クラスター変分法の計算を行うと、少数の相関関数だけでも収束することわかった。(主な発表論文④) これは原子スケールの変分計算の収束性の改善に対して極めて有効である。

1や2に粗視化と可視化の対称操作に必要な数理的要件を明らかにすることは、マテリアルインフォマティクスを含む命題の中で再提

起すべきであり、本課題では、より多様な具体例を蓄積することを目的とすると述べた。今後に提起する問題として、ミクロ $\leftrightarrow$ メソ $\leftrightarrow$ マクロの双方向性を保証するものは空間のスケール変換に対して不変に保たれる量の存在であり、スケール変換によっても不変に保たれる熱力学量の存在が大切であることを述べておく。そして、実用的な粗視化の指針として、示強変数の不変性を用いることを提唱し、今後の検証を待ちたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計12件)

① Ab-Initio Calculations for Solvus Temperatures of Pd-Rich PdRu Alloys: Real-Space Cluster Expansion and Cluster Variation Method  
Chang Liu, Mitsuhiro Asato, Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Ying Chen and Tetsuo Mohri  
Materials Transactions, 査読有, **59**, (2018) 338 – 347.

② B2-disorder phase boundary calculations in Fe rich region of Fe-Si binary system with tetrahedron approximation of CVM  
Naoya Kiyokane, Ying Chen, Takako Yamashita, Masaharu Nagoshi, Takaaki Iguchi and Tetsuo Mohri, CALPHAD, 査読有, **56** (2017), 207-214.

③ Mechanical properties of Fe-rich Si alloy from Hamiltonian  
Tetsuo Mohri, Ying Chen, Masanori Kohyama, Shigenobu Ogata, Arkapol Saengdeejing, Somesh Kumar Bhattacharya, Masato Wakeda, Shuhei Shinzato and Hajime Kimizuka  
npj Computational Materials-Nature 3, 査読有, Article number: **10** (2017).  
doi:10.1038/s41524-017-0012-4.

④ Approximate solutions to the cluster variation free energies by the variable basis cluster expansion, J.M. Sanchez and Tetsuo Mohri, Computational Materials Science, 査読有, **122** (2016) 301-306.

⑤ First-principles calculations of stability and phase equilibria in the Fe-Ni system  
Tetsuo Mohri  
J. Mater. Sci., 査読有, **50** (2015) 7705-7712.

[学会発表] (国内 ; 11 海外 ; 22 計33件  
内海外招待 : 9)

① Cluster Variation Method Applied to a Phase

Transformation

Tetsuo Mohri

TMS2018, March 11-15, 2018, Phoenix, Arizona.

② Approximate solutions to the cluster variation free energies by the variable basis cluster expansion

J. M. Sanchez and T. Mohri

CALPHAD XLV, May 29, 2016

Awaji Island, Hyogo, Japan.

③ Recent Development of Phase Equilibria Calculations by CVM [keynote]

Tetsuo Mohri

TMS 2015, March 16, 2015, Orlando, USA.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

毛利哲夫 (MOHRI, Tetsuo)

東北大学・金属材料研究所・特任教授

研究者番号： 20182157